Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050497

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP

Number: 04002676.7

Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 March 2005 (09.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





Europäisches **Patentamt**

European **Patent Office** Office européen des brevets

09.62.05

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application conformes à la version described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No. Demande de brevet no

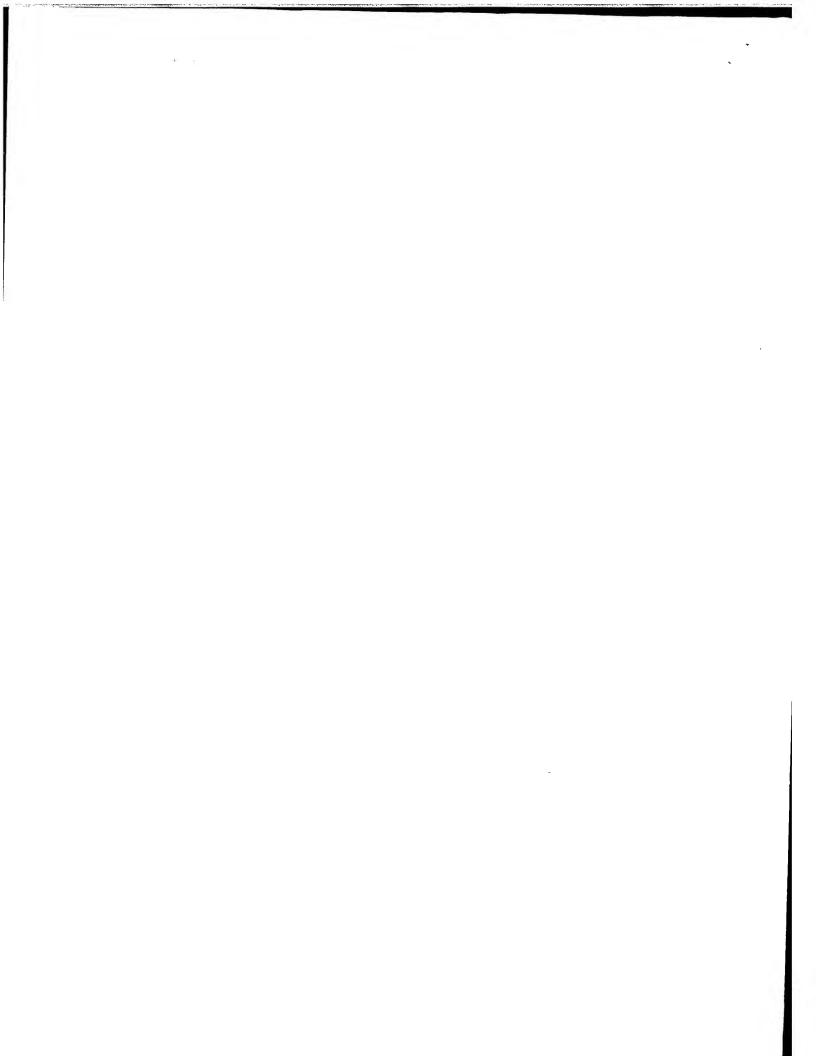
04002676.7

Der Präsident des Europäischen Patentamts; Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets p.o.

R C van Dijk





Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets

PCT/EP200 5 / 0 5 0 4 9 7

64.02.05

Anmeldung Nr:

Application no.:

04002676.7

Demande no:

Anmeldetag:

Date of filing: 0

Date de dépôt:

06.02.04

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Sika Technology AG Zugerstrasse 50 6340 Baar SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention: (Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung. If no title is shown please refer to the description. Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Wasserbasierender Erstarrungs-und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel sowie Verfahren zu dessen Herstellung

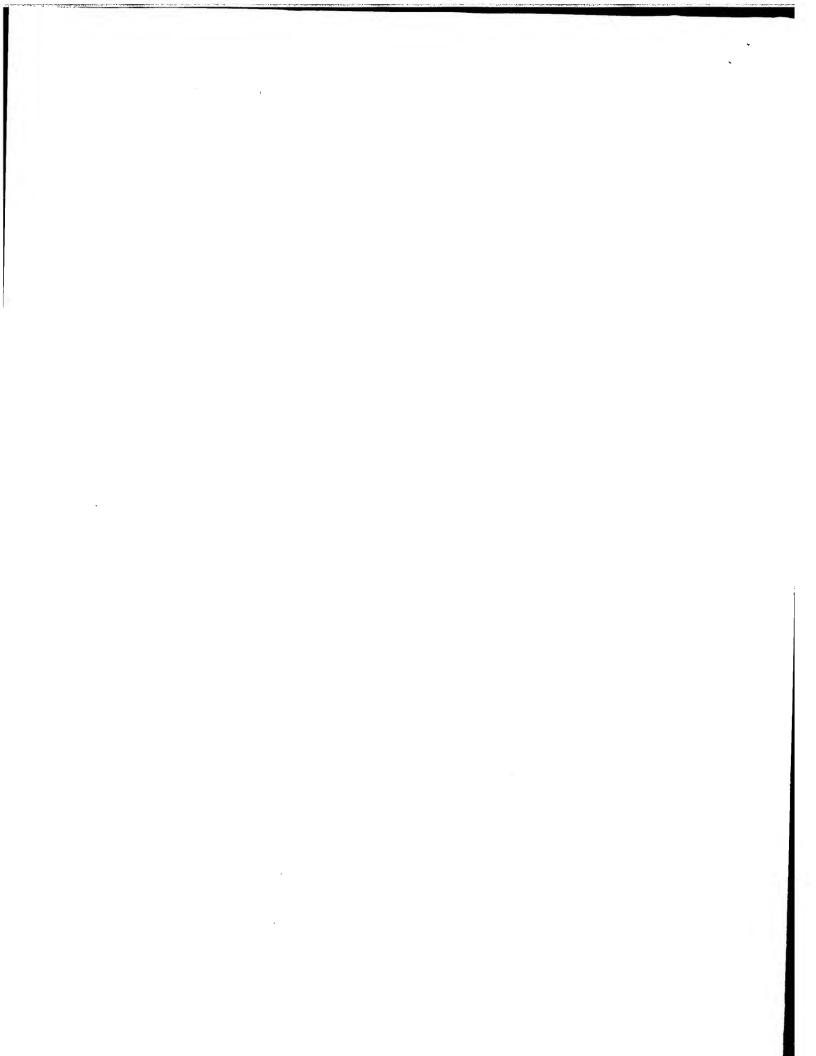
In Anspruch genommene Prioriät(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s) revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/Classification internationale des brevets:

C04B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL PT RO SE SI SK TR LI



An:

Europäisches Patentamt, München

0049 89 2399 4465 Fax-Nr.:

z.K.:

Seiten: (Inkl. Deckblatt):

> 6 Seiten 2 Seite

1 Seite

9 Seiten

3 Seiten

1 Seite

Van:

Michelle Gerber

Datum:

6. Februar 2004 mg

Corp. Intellectual Property Dept.

Unsere Ref.: 2004-0004

Neue Europäische Patentanmeldung Titel: WASSERBASIERENDER ERSTARRUNGS- UND ERHÄRTUNGSBESCHLEUNIGER FÜR HYDRAULISCHE BINDEMITTEL SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

Sehr geehrte Damen und Herren

Anbei erhalten Sie folgende Unterlagen:

- Antrag auf Erteilung eines europäischen Patents

- Kopie Empfangsbescheinigung

- Erfindernennung

- Beschreibung

- Patentansprüche

- Zusammenfassung

Die Originale stellen wir Ihnen per Post zu.

Mit freundlichen Grüssen

Sika Technology AG

Michelle Gerber Administration

Corp. Intellectual Property Department



Sika Technology AG / Geschäftsstelle Zürich / Tüffenwies 16/ Postfach / CH-8048 Zürich / Schweiz Tel: +41 (0)1 436 44 29 / Fax: +41 (0)1 436 47 77 / e-Mail: gerber.michelle@ch.sika.com, www.sika.com

Ø 011

2004-0004

1/13

SIKA TECHNOLOGY AG

Zugerstr. 50 CH-6340 Baar (Schweiz)

5

Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel sowie Verfahren zu dessen Herstellung

Technisches Gebiet

15

20

Die Erfindung geht aus von einem Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach dem Oberbegriff des ersten Anspruches. Die Erfindung geht ebenfalls aus von einem Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach dem Oberbegriff des unabhängigen Verfahrensanspruches.

Stand der Technik

25

30

Es sind viele Substanzen bekannt, welche das Abbinden und Erhärten von Beton beschleunigen. Gebräuchlich sind beispielsweise stark alkalisch reagierende Stoffe wie Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalisilikate, Alkalialuminate und Erdalkalichloride. Bei den stark alkalisch reagierenden Stoffen können jedoch unerwünschte Belästigungen des Verarbeiters, wie Verätzungen, auftreten und sie reduzieren die Endfestigkeit und die Dauerhaftigkeit des Betons.

2/13

Aus der EP 0 076 927 B1 sind alkalifreie Abbindebeschleuniger für hydraulische Bindemittel bekannt, welche diese Nachteile vermeiden sollen. Zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, werden dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0.5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger zugegeben, wobei dieser Beschleuniger Aluminiumhydroxid enthält.

10 Solche Mörtel und Betone sind durch das beschleunigte Abbinden und Erhärten besonders gut geeignet als Spritzmörtel und -beton.

Aus der EP 0 946 451 B1 sind Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger in gelöster Form für hydraulische Bindemittel bekannt, welche beim Spritzen des Betons leichter dem Beton zugemischt werden können. Ein solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger besteht unter anderem aus Aluminiumhydroxid, Aluminiumsalzen und organischen Carbonsäuren.

Solche bekannten Beschleuniger enthalten relativ viel Aluminiumsalze und zur Herstellung wird amorphes Aluminiumhydroxid benötigt, welches sehr teuer ist. Um die Herstellung solcher Beschleuniger zu ermöglichen, muss das Wasser für

die Reaktion auf ca. 60 – 70°C erwärmt werden. Weitere Nachteile solcher Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger ist jedoch eine relativ geringe Frühfestigkeit in den ersten Stunden und Tagen und die ungenügende Stabilität der Lösung.

25

20

5

15

Darstellung der Erfindung

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem wasserbasierenden Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel der eingangs

3/13

genannten Art eine möglichst hohe Festigkeit bei möglichst langer Stabilitätsdauer des Beschleunigers zu erzielen.

Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruches erreicht.

5

10

Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass durch die erfindungsgemässen Beschleuniger eine hohe Stabilität, d.h. Stabilisierung der Beschleuniger-Lösung erzielt wird und dass hohe Festigkeiten in den ersten Stunden und Tagen erzielt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung und den Unteransprüchen.

15

Weg zur Ausführung der Erfindung

20

Ein erfindungsgemässer wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel ist herstellbar aus Al₂(SO₄)₃ Aluminiumsulfat, Al(OH)₃ Aluminiumhydroxid und organischer Säure in wässriger Lösung, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.67 ist.

25

Wasserbasierender Beschleuniger bezeichnet dabei einen Beschleuniger, der als Lösung, mit teilweise fein dispergierte Partikel oder als Dispersion auftreten kann.

30

Zur Herstellung eines solchen erfindungsgemässen wasserbasierenden Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger werden vorteilhafterweise verwendet (in Gew.-%):

4/13

- 30 50% Alg(SO₄)₃ Aluminium sulfat,
- 5 20% Al(OH)₃ Aluminiumhydroxid,
- 12 30% organische Säure,
- 0 10% Erdalkalihydroxid
- 5 0 10% Erdalkalioxid
 - 0 10% Alkanolamin.
 - -0-5.0% Fliessmittel,
 - 0 20% Stabilisator,
 - Rest Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure
- 10 kleiner als 0.67 ist.

15

Als organische Säure wird vorzugsweise eine Carbonsäure, besonders bevorzugt eine Arneisensäure verwendet, es können jedoch auch andere gleichwirkende organischen Säuren wie z.B. Essigsäure verwendet werden.

Da im Beschleuniger Sulfat verwendet wird, wird als Erdalkalihydroxid vorzugsweise Magnesiumhydroxid $Mg(OH)_2$ verwendet. Das gleiche gilt für das Erdalkalioxid so dass dann vorzugsweise Magnesiumoxid MgO verwendet wird.

Als Alkanolamin wird vorteilhafterweise Diethanolamin DEA verwendet.

20 Als Fliessmittel wird vorteilhafterweise Polycarboxylate und besonders vorteilhaft Sika ViscoCrete® verwendet.

Als Stabilisator wird vorteilhafterweise Silicasol verwendet.

- Zur Herstellung besonders vorteilhafter Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger werden im wesentlichen verwendet (in Gew.-%):
 - 30 50% Al₂(SO₄)₃ Aluminium sulfat, insbesondere 35 45%, und / oder
 - 5 20% Al(OH)₃ Aluminiumhydroxid, insbesondere 7 15%, und / oder
 - 15 23% organische Säure und / oder
- 30 1 5% Erdalkalihydroxid und / oder
 - 1 5% Erdalkalioxid und / oder
 - 1 3% Alkanolamin und / oder

5

10

5/13

- 0.1 3.0% Fliessmittel, insbesondere 0.1 bis 1.0 % und / oder
- 0 10% Stabilisator
- Rest Wasser, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65, bevorzugt kleiner als 0.60, besonders bevorzugt kleiner als 0.55 und insbesondere kleiner als 0.50 ist.

Das Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure liegt bevorzugt in einem Bereich von 0.38 bls 0.67, insbesondere zwischen 0.50 und 0.60. Unterhalb einem Wert von 0.38 wird der pH Wert relativ niedrig und es muss ein sehr hoher Anteil an Säure verwendet werden, zudem ist teilweise die Stabilität nicht mehr gewährleistet.

- Im Vergleich zu herkömmlichen Abbindebeschleunigern ist sowohl die Menge des bei der herstellung verwendeten Aluminiumsulfats als auch insbesondere des Aluminiumhydroxids um bis zu 10% respektive 38% reduziert. Bevorzugt werden bei der Herstellung des Beschleunigers bis zu 10% Magnesiumhyxdroxid und / oder eine entsprechende Menge Magnesiumoxid verwendet.
- Das Verhältnis von Aluminium zur organischen Säure wird durch den gegenüber bekannten Beschleunigem erhöhten organischen Säuregehalt auf einen Wert kleiner 0.67 eingestellt und der pH-Wert durch bis 5% Alkanolamin auf pH 3 -- 4 eingestellt.
- Durch die um bis zu 10% verringerte Menge des bei der Herstellung verwendeten Aluminiumsulfats wird die Sulfatbeständigkeit gefördert. Dies ist ein Vorteil gegenüber herkömmlichen Beschleunigem, bei denen die Sulfatbeständigkeit durch den Beschleuniger drastisch verschlechtert wird.
- Wird bei der Herstellung des Beschleunigers Magnesiumhydroxid und / oder -oxid verwendet, steigt durch die starke Reaktion des Magnesiumhydroxids und / oder oxids mit der organischen Säure die Temperatur der Mischung so stark, dass das

6/13

Wasser für diese Ansätze nicht aufgeheizt werden muss. Die weiteren Komponenten werden dann dieser erhitzten Mischung zugegeben. Dies vereinfacht den Prozess und es wird weniger Energie benötigt. Ein zusätzlicher Vorteil der Verwendung von Magnesium ist die durch die Magnesiumionen bewirkte deutlich höhere Lagerstabilität der Beschleuniger. Bereits bei einem Gehalt von 1 Gew.-% an Magnesiumhydroxid bei der Herstellung wird eine gute Lagerstabilität erzielt. Bei höheren Gehalten beträgt die Lagerstabilität mindestens vier Monate. Durch die Verwendung von Magnesiumhydoxid und / oder -oxid kann der Beschleuniger auch deutlich billiger hergestellt werden, da teures Aluminiumhydroxid ersetzt werden kann. Zusätzlich wird die Stabilität der Beschleuniger durch die verringerte Aluminium-Menge positiv beeinflusst. Durch die reduzierte Aluminiummenge wird auch die Sulfatbeständigkeit erhöht.

Auch die Entwicklung der Druckfestigkeit des Spritzbetons in den ersten Stunden und Tagen wird sehr positiv beeinflusst und ist besser als bei herkömmlich verwendeten Beschleunigem.

Ausführungsbeispiele

20

5

10

15

Es wurden mehrere Proben erfindungsgemässer Beschleuniger gemäss den in Tabelle 1 angegeben Werten hergestellt und mit einem Vergleichsbeispiel B1 eines herkömmlichen Beschleunigers verglichen.

25

Beispiel	H ₂ O	Al(OH) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Mg(OH) ₂	НСООН	DEA
			(17 %		(85 %)	
			Al ₂ O ₃)			
A1	17.20	15.00	41.00	1.30	22.50	3.00
A2	22.50	10,00	41.00	5.00	18.50	3.00
A3	25.00	13.50	37.00	1.30	20.50	2.70

7/13

A 4	28.00	10.00	37.00	4.50	17.50	3.00
A5	19,8	15.0	41.2	0.0	22.5	3.0
A6	26	10	37	4.5	19.5	3
A7	20.5	10	37	4.5	25	3
A8	15.5	10	37	4.5	30	3
B1 (L53AF)	23	16	41	0	10	0

Tabelle 1: Probenzusammensetzung in Gew.-%

Zur Herstellung der Beschleuniger A1 bis A4 und A6 bis A8 wird Wasser ungeheizt vorgelegt. Das Magnesiumhydroxid wird darin aufgeschlämmt und Ameisensäure zugegeben, wodurch die Temperatur stark zunimmt. Danach wird das Aluminiumhydroxid, das Aluminiumsulfat und das Diethanolamin DEA zugegeben. Das Ganze wird dann solange gerührt, bis die Reaktion abgeklungen ist und die Temperatur nach ungefähr einer Stunde auf ca. 40°C gesunken ist. Es entsteht eine Lösung welche je nach Zusammensetzung auch fein dispergierte Partikel aufweisen kann.

Zur Herstellung des Beschleunigers A5 ohne Magnesiumhydroxid oder -oxid wurde Wasser vorgeheizt vorgelegt. Die Ameisensäure wird dem Wasser zugegeben und danach das Aluminiumhydroxid zugegeben. Danach wird das Alumiumsulfat und das Diethanolamin zugegeben. Das Ganze wird dann solange gerührt, bis die Reaktion abgeklungen ist.

20

15

In der Tabelle 2 sind die Molverhältnisse von Aluminium zu Sulfat und von Aluminium zur organischen Säure, hier Ameisensäure, der gemessenen Proben dargestellt. Die Werte der Molverhältnisse von Aluminium zur organischen Säure liegen dabei unter 0.67.

25

8/13

Beispiel	Al / Sulfat	Al / organische
		Săure
A1	2.717	0.658
A2	2,256	0.664
A3	2.713	0.65
A4	2.356	0.662
A5	2.710	0.659
A6	2.356	0.594
A7	2.356	0.463
A8	2.356	0.386
B1	2.809	1.53

Tabelle 2: Molverhältnisse

10

15

20

5 Hydraulischen Bindemitteln können 0.1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemässen Beschleunigers zugegeben werden.

Zur Bestimmung der Wirksamkeit des erfindungsgemässen Beschleunigers nach den Beispielen A1 bis A6 sowie des Vergleichsbeispieles B1 wurde einer üblichen Betonmischung für die Anwendung als Spritzbeton jeweils 6% des Beschleunigers bezogen auf den Gehalt des hydraulischen Bindemittels zugemischt. Als hydraulisches Bindemittel wurde Portlandzement verwendet. Die Zumischung erfolgte jeweils im Bereich der Spritzdüse beim Verarbeiten des Spritzbetons. Nach dem Auftragen des Spritzbetons wurde die Festigkeit des gespritzten Betons ermittelt. Dazu werden Bohrkeme mit den Abmessungen 5x5 cm entnommen. Danach wird die Druckfestigkeit der Bohrkerne mittels einer hydraulischen Presse ermittelt.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass durch die hohen Anteile an organischer Säure und dem reduzierten Aluminiumgehalt die Festigkeiten nach einigen Stunden bis zu einigen Tagen viel besser sind als bei herkömmlich bekannten Beschleunigem, siehe Tabelle 3.

9/13

Beispiel	A1	A2	АЗ	A4	A5	A6	A7	A8	B1
Festigkeit	18.3	16.3	14.9	16.6	20	20.5	20.6	19.5	12
(MPL) nach									
einem Tag		•							
Festigkeit	47.5	40.4	45.5	48.1	48	48.5	49	47	42.1
(MPL) nach									
sieben Tag									

Tabelle 3: Festigkeiten in N/mm²

5

Die erfindungsgemässen Beschleuniger können auch für andere hydraulische Bindemittel als Zement wie Mischzemente, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips und daraus hergestelltem Mörtel und Beton verwendet werden.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt.

10

4.

10/13

Patentansprüche

- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydrau-5 1. lische Bindemittel, herstellbar aus mindestens Aluminiumsulfat (Al2(SO4)3), Aluminiumhydroxid (Al(OH)3) und organischer Säure, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.67 ist.
- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach An-2. spruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.65, insbesondere kleiner als 0.60 ist. 15
- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach An-3. spruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure grösser als 20 0.38 ist.
- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, (in Gew.-%), 25 dass der bei der Herstellung verwendete Aluminiumsulfatanteil 30 - 50% und / oder der Aluminiumhydroxidanteil 5 - 20% und / oder der organische Saureanteil 12 - 30% umfasst.
- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem 30 5. der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

11/13

dass bei der Herstellung(in Gew.-%) 1 - 10% Erdalkalihydroxid und / oder 1 - 10% Erdalkalioxid vorliegen.

- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass das Erdalkalimetall Magnesium ist.
- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung (in Gew.-%) 0 10% Alkanolamin und / oder 0 5.0% Fliessmittel und / oder 0 20% Stabilisator vorliegen.
- Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH Wert des Beschleunigers in einem Bereich von 3 bis 4 liegt.
- 20 9. Wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Säureanteil eine Ameisensäure und / oder eine Essigsäure umfasst.

10. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet,

dass bei der Herstellung der wässrigen Lösung und der Zugabe der Komponenten bei der Herstellung der Lösung diese sich in einem Bereich von Raumtemperatur bis 100°C erwärmt.

25

5

12/13

- 11. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 5 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass Wasser vorgelegt wird, dass Erdalkalihydroxid und / oder Erdalkalioxid darin aufgeschlämmt wird, dass organische Säure zugegeben wird, wodurch sich das Gemisch stark erhitzt und dass die weiteren Komponenten zugegeben werden.
- 12. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger
 nach Anspruch 11
 dadurch gekennzeichnet,
 dass sich das Gemisch nach der Zugabe der organischen Säure auf bis zu
 100°C erhitzt.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung eines Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 11 oder 12 dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser ungeheizt vorgelegt wird.
- Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens von hydraulischen Bindemitteln sowie daraus hergestelltem M\u00f6rtel oder Beton, dadurch gekennzeichnet, dass einem Gemisch, welches hydraulische Bindemittel enth\u00e4lt, einen Erstarrungs- und Erh\u00e4rtungsbeschleuniger nach den Anspr\u00fcchen 1 bis 9 in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des hydraulischen Bindemittels zugegeben wird.
 - Verwendung des Erstarrungs- und Erh\u00e4rtungsbeschleuniger nach Anspruch 1 bis 9 in einem Spritzbeton oder Spritzm\u00f6rtel.

Ø 023

2004-0004

13/13

Zusammenfassung

5

Ein wasserbasierender Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel ist herstellbar aus mindestens Al₂(SO₄)₃ Aluminiumsulfat, Al(OH)₃ Aluminiumhydroxid und organischer Säure, wobei ein Molverhältnis von Aluminium zur organischen Säure kleiner als 0.67 ist.

Vorzugsweise ist ein Molverhältnis von Aluminium zu Karbonsäure kleiner als 0.65, insbesondere kleiner als 0.60 und grösser als 0.38.